

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-80750
(P2002-80750A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 D 0 7 5
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 G 0 4 7
35/02		35/02	J 4 G 0 6 9
B 0 5 D 3/02		B 0 5 D 3/02	Z 4 J 0 3 8
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-268158 (P2000-268158)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 杉本 敏明

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 畠中 要

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン被膜の形成法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性が高い二酸化チタン被膜を形成する。

【解決手段】 チタン化合物を含む流体を基体に接触させ、該チタン化合物の分解温度以上で分解せしめて基体表面に二酸化チタン被膜を形成する方法において、前記流体中にカルボキシル基を有するチタン化合物を用いる二酸化チタン被膜の形成法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン化合物を含む流体を基体に接触させ、該チタン化合物の分解温度以上で分解せしめて基体表面に二酸化チタン被膜を形成する方法において、前記流体中にカルボキシル基を有するチタン化合物を用いることを特徴とする二酸化チタン被膜の形成法。

【請求項2】 チタン化合物を含む流体が、カルボキシル基以外の基を有する原チタン化合物と、カルボン酸との混合物を含み、前記原チタン化合物とカルボン酸との置換反応により、カルボキシル基含有のチタン化合物とすることを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン被膜の形成法。

【請求項3】 カルボン酸(RCOOH)/チタン化合物のモル比が1/99~90/10であることを特徴とする請求項2記載の二酸化チタン被膜の形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒活性、すなわち光励起による電子-正孔対の生成に起因する酸化還元反応活性の高い二酸化チタン被膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来技術および解決すべき課題】光触媒二酸化チタン被膜の製造法については、従来多く行なわれている方法としてゾルゲル法があり、二酸化チタンの微結晶を分散させたゾルや、有機チタン化合物の加水分解物前駆体を基体に塗布し焼成することにより被膜形成することが知られており、また、前記被膜を基体に固着させるためにシリカを混在させることも公知である（例えば特許第2756474号公報）。但し、二酸化チタンを光触媒活性の高いアナターゼ結晶にするうえで、また被膜を基体に固着させるためにシリカゾルやアルコキシシラン等のシリコン原料をガラス化させるうえでは、高温の焼成が必要であり、従って基体の大面積化が困難であって、基体に熱歪みが残留し易く、特に厚みのある基体の場合徐冷に長時間を有して生産性が劣るという欠点を有していた。

【0003】また、従来、CVD法、熱スプレー法等において、チタンにアルコキシ基(-OR)を配したり、キレート配位子としてアセチルアセトンやグリコールを配したチタン化合物を基体に向け供給することも公知である（例えば特公昭57-47137号公報、特公平7-25572号公報）。しかし、アルコキシドは成膜速度が遅くかつ加水分解し易く取り扱いが困難である。キレート化合物は加水分解等の安定性には優れ、成膜速度も速いが、光活性は殆ど発現し得ない。

【0004】本発明は熱スプレー法やCVD法の如く高温の基体に直接チタン化合物を供給し、例えば板ガラス製造ラインに適用し、大面積板ガラスに、光触媒活性の高い二酸化チタン被膜を低コストで形成する方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、チタン化合物を含む流体を基体に接触させ、該チタン化合物の分解温度以上で分解せしめて基体表面に二酸化チタン被膜を形成する方法において、前記流体中にカルボキシル基を有するチタン化合物を用いる二酸化チタン被膜の形成法である。

【0006】前記において、チタン化合物を含む流体が、カルボキシル基以外の基を有する原チタン化合物と、カルボン酸との混合物を含み、前記原チタン化合物とカルボン酸との置換反応により、カルボキシル基含有のチタン化合物とするものである。

【0007】更に、カルボン酸(RCOOH)/チタン化合物のモル比が1/99~90/10であることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、基体に向けて供給する $Ti(OC_3H_7)_4$ などのチタンアルコキシド等にカルボン酸を添加して、アルコキシ基等の一部をカルボキシル基に置換せしめると、先述したアルコキシドやキレート化合物よりも遙かに優れた成膜性を示し、また被膜は光活性に優れるという効果を奏することを見いだした。カルボン酸は、例えばチタンアルコキシド1モルに対して1~4モルまで添加できるが、0.5~2.5モルの範囲が好ましい。なお、カルボン酸は1, 2, 3価もしくは多価のそれを用いてもよく、特に含フッ素カルボン酸を用いるのがより好ましい。

【0009】なお、カルボキシル基を含まない原チタン化合物にカルボン酸を添加すると、発熱を伴う反応があり、原チタン化合物の否カルボキシル基の少なくとも一部がカルボキシル基に置換したことが分かる。

【0010】アルコキシド、例えば $Ti(OC_3H_7)_4$ 単独の場合、200℃以下で分解をはじめが、これを400~600℃の基体に供給すると、基体温度が高すぎるため気相中で微粉体にまで反応が進み、光活性は発現するが膜厚が30nm以下と十分な厚みの被膜が得られず、また分解速度が大きいとか、膜肌にツブ状欠陥が目立って商品価値を損ずることになる。

【0011】一方 $Ti(OC_3H_7)_2(O_2C_6H_7)_2$ で代表されるアセチルアセトナートなどのキレート配位子を含むチタン化合物を基体に供給した場合、200℃を遙かに越える温度で熱分解し、膜厚が厚く、膜肌も良好な被膜が得られるが、アナターゼ結晶が生成し難く、比表面積の乏しい微細な非晶質粒の被膜が生成して光活性が発現し難い。

【0012】それに対し本発明のカルボキシル基含有のチタン化合物の場合、薬液は安定しており、分解温度は一概にはいえないが300~500℃で逐次反応により熱分解する。成膜に際して膜形成速度が大きく、膜を構成する二酸化チタン結晶も個々の結晶粒子が均一に成長して被膜表面の比表面積が大きく、光触媒活性が著しく向上する。

【0013】前記光活性を向上することの理由は不明であるが、カルボキシル基の熱分解に相応して主にアナターゼ型二酸化チタン結晶を優先的に生成し、上記のごとく個々の結晶粒子が均一に成長して被膜表面の比表面積を増大することが一要因であると推察される。

【0014】本発明において、基体としてはガラス、セラミックス、セメント、タイル、陶磁器、ALC、石膏ボード等の各種窯業材料や活性炭、シリカゲル、粘土鉱物、無機顔料、触媒担体、ヒル石、珪藻土、カオリン各種無機粉体材料や、ガラスビーズ、ガラスレンズ、ガラス繊維や金属材料またはそれらの複合材料等を含み、石英ガラス、容器ガラス、ガラスビーズ、ガラスレンズ、ガラス繊維等にも利用でき、特にアルカリ石灰珪酸系ガラス、硼珪酸系ガラス、アルミノ石灰珪酸系ガラス等の珪酸系ガラス、就中板ガラスなどに多く利用されるアルカリ石灰珪酸系ガラスが好適に採用できる。

【0015】カルボキシル基以外の基を有する原チタン化合物としては各種有機、無機系の公知の化合物、例えばチタンのアルコキシド、 β ケトエステル錯塩、 β ジケトン錯塩、塩化物、臭化物、弗化物などのハロゲン化合物、硝酸塩等が採用できる。

【0016】原チタン化合物はその種類に応じて水、アルコール系溶媒、芳香族系溶媒等の各種溶媒を使用して溶液とし、熱スプレー法などに適用することができる。あるいはゾルゲル法のように加水分解したゾルを浸漬法、フローコート法、ロールコート法、バーコート法やスピコート法による成膜、さらには増粘剤を添加してペースト状とし、それを印刷法等の適宜塗布手段で基体表面に塗布することにより、加熱一焼成法を適用することもできる。

【0017】あるいは別に、チタン化合物を加熱、気化し、それを窒素ガス等のキャリアーガスとともに基体表面付近に移送したうえで噴射したり、チタン化合物を有する溶液をそのまま超音波で気化せしめ、それをキャリアーガスとともに基体表面付近に移送し、噴射するCVD法を適用することができ、これら各種手段により成膜するものであり、本発明におけるチタン化合物を含む流体とは、上記液体、ペースト、ガス体を包含するものである。

【0018】原チタン化合物に添加するカルボン酸はモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、その他カルボキシル基を多数有する多価カルボン酸であってもよく、また、脂肪族あるいは芳香族カルボン酸であってもよい。さらにそれらは飽和カルボン酸であってもよく、不飽和カルボン酸であってもよい。例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、乳酸、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、グルタミン酸、アジピン酸、マロン酸、ナフテン酸、アクリル酸、蔞酸等、あるいはそれらにフッ素が添加されたもの、例えばトリフルオロ酢酸等が挙げら

れる。総じて適度な熱分解性、成膜後の被膜の光触媒活性を勘案すると、炭素の数が1~10程度のカルボン酸、より好ましくは1~8のカルボン酸が望ましい。

【0019】カルボン酸/チタン化合物のモル比は1/99~90/10とするのが好適であり、カルボン酸のモル比が前記1未満であると良好な光触媒活性は得難く、モル比90を越えても光触媒活性の更なる増大は望めない。

【0020】本発明において、成膜の際の温度領域は特定するものではなく、100℃前後の低い温度から1200℃に到るまで、但し基体が熱変形を起こさない範囲、かつ被膜を構成する二酸化チタン結晶がアナターゼ型結晶（ルチル型結晶を含むケースも包含する）を主に形成する温度-時間の範囲であればよい。特に基体が板ガラスの場合は、板ガラス製造における成形後の温度、例えば450℃前後から650℃前後において熱スプレー法やCVD法によってガラス基体に強固に密着した二酸化チタン被膜が形成できる。得られた被膜は通常のX線（CuK α 線）回折によれば $2\theta: 25.4^\circ$ 付近にアナターゼ型二酸化チタンのピークが認められ、微細なアナターゼが被膜中に均一に析出する。以下に具体的実施例をもとに本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0021】

【実施例】-実施例1-

チタンテトライソプロポキシド $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ 177.3gに、トリフルオロ酢酸 (CF_3COOH) 142.8g、さらにトルエン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 679.9gを添加して完全に溶解させ、スプレー用薬液を調製した。100mm角のソーダ石灰系ガラス基板を630℃の電気炉内で10分間加熱した後取り出し、前記薬液を市販のエアースプレー装置にて空気圧 3.5kg/cm²、吐出量 200ml/minの条件で、前記ガラス基板上に20mlスプレーした。その結果シルバー色の均一な二酸化チタン被膜が得られた。

【0022】この被膜の光触媒活性（有機物の分解度合い）を以下の条件で試験した。まず、膜付き基板を汚れ成分としてのステアリン酸のエタノール3wt%溶液に浸漬し引上げ速度8mm/secで引上げるにより被膜上にステアリン酸を膜付けした。次にブラックライト（4mW/cm²）によって60分間光照射した。上記光照射前、および光照射停止1時間後におけるステアリン酸のC-H (2916cm⁻¹) による吸光度をフーリエ変換赤外分光光度計により測定した。ステアリン酸の分解が進めば前記吸光度が低下することになる。すなわち前記光照射前、および光照射停止1時間後のC-H (2916cm⁻¹) による吸光度の差 ($\Delta \text{ABS} \times 1000$) を算定することにより光触媒活性（有機物の分解度合い）が分かる。その結果を表1に示す。

【0023】-実施例2-

チタンテトライソプロポキシド 177.3gに、ステアリン酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$ 178.4g、さらにトルエン 644.3

gを添加して完全に溶解させ、スプレー用薬液を調製した。実施例1同様にガラス基板を加熱した後取り出し、前記薬液を実施例1と同様のエアースプレー装置および吐出条件にてスプレーを行った。その結果シルバー色の均一な二酸化チタン被膜が得られた。この被膜の光触媒活性を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0024】－実施例3－

チタンテトライソプロポキシド 177.3gに、2-エチルヘキサン酸 ($C_7H_{15}COOH$) 90.3g、さらにトルエン 732.4gを添加して完全に溶解させ、スプレー用薬液を調製した。実施例1同様にガラス基板を加熱した後取り出し、前記薬液を実施例1と同様のエアースプレー装置および吐出条件にてスプレーを行った。その結果シルバー色の均一な二酸化チタン被膜が得られた。この被膜の光触媒活性を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0025】－実施例4－

チタンテトライソプロポキシド 177.3gに、酢酸 (CH_3COOH) 37.5g、さらにトルエン 785.2gを添加して完全に溶解させ、スプレー用薬液を調製した。実施例1同様にガラス基板を加熱した後取り出し、前記薬液を実施例1と同様のエアースプレー装置および吐出条件にてスプレーを行った。その結果シルバー色の均一な二酸化チタン被膜が得られた。この被膜の光触媒活性を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0026】－比較例1－

チタンテトライソプロポキシド 177.3gに、アセチルアセトン ($C_5H_8O_2$) 62.7g、さらにトルエン 760.0gを添

加して完全に溶解させ、スプレー用薬液を調製した。実施例1と同様にガラス基板を加熱した後取り出し、前記薬液を実施例1同様のエアースプレー装置および吐出条件にてスプレーを行った。その結果シルバー色の均一な二酸化チタン被膜が得られた。この被膜の光触媒活性を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

【0027】表1から明らかな通り、実施例1～4の有機物の分解の度合い、すなわち光触媒活性は、比較例1のそれに比べ著しく増大していることがわかる。また、表示しないが、励起光照射停止後の光触媒活性の持続性も、前記活性が増大する分、より長い持続性を有する傾向がある。特にフッ素を含むカルボン酸を原料とした場合は、持続性において優れる。

〔表1〕

添加剤	光触媒活性 ($\Delta ABS \times 1000$)
実施例1 トリフルオロ酢酸	56.7
実施例2 ステアリン酸	86.4
実施例3 2-エチルヘキサン酸	18.0
実施例4 酢酸	21.5
比較例1 アセチルアセトン	4.5

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、容易な技術手段により、光触媒活性が高い二酸化チタン被膜を形成できるといふ効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

C01G 23/04

C09D 185/00

識別記号

F I

C01G 23/04

C09D 185/00

テーマコード (参考)

C

Fターム(参考) 4D075 BB28Z CA34 CA47 DA06
DA23 DB01 DB12 DB13 DB14
EB01 EB56 EC07 EC54
4G047 CA02 CB08 CC03 CD02
4G069 AA03 AA08 BA02A,BA04A
BA04B BA08A BA09A BA10A
BA13A BA14A BA48A BC50A
BC50B BC50C BE08A BE08B
BE08C CA10 CA11 DA06
EA08 FA02 FB23,FB24 FB34
4J038 AA011 DM021 GA06 HA216
JA37 JA38 JA39 JA40 JA41
KA03 KA12 MA06 PA19 PC01
PC02 PC03 PC04

CLAIMS

[Claim 1] The method of forming the titanium-dioxide coat characterized by using the titanium compound which has a carboxyl group in said fluid in the approach of contacting the fluid containing a titanium compound to a base, making decompose above the decomposition temperature of this titanium compound, and forming a titanium-dioxide coat in a base front face.

[Claim 2] The method of forming a titanium-dioxide coat according to claim 1 the fluid containing a titanium compound is characterized by considering as the titanium compound of carboxyl group content by the substitution reaction of said Hara titanium compound and carboxylic acid including the original titanium compound which has radicals other than a carboxyl group, and mixture with a carboxylic acid.

[Claim 3] The method of forming the titanium-dioxide coat according to claim 2 characterized by the mole ratios of a carboxylic acid (RCOOH)/titanium compound being 1 / 99 - 90/10.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of forming a high, photocatalyst activity; i.e., the oxidation reduction reaction activity resulting from the generation of an electronic-electron hole pair by optical pumping, titanium-dioxide coat.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order for there to be a sol gel process as an approach currently performed conventionally, and to know carrying out coat formation by applying to a base the sol which distributed the microcrystal of a titanium dioxide, and the hydrolyzate precursor of an organic titanium compound, and calcinating them about the manufacturing method of a photocatalyst titanium-dioxide coat and to make a base fix said coat, it is well-known to also make a silica intermingled (for example, the patent No. 2756474 official report). [many] However, in order to make a base fix a coat, when making silicon raw materials, such as a silica sol and alkoxysilane, vitrify when making a titanium dioxide an anatase crystal with high photocatalyst activity, hot baking is required, therefore large area-izing of a base is difficult, heat distortion tended to remain to a base, when it was a base with especially thickness, it had the long time in annealing, and it had the fault that productivity was inferior.

[0003] Moreover, it is also well-known to turn to a base the titanium compound which allotted the alkoxy group (-OR) to titanium or allotted the acetylacetone and the glycol to it as a chelate ligand, and to supply it in a CVD method, a heat spray method, etc., conventionally, (for example, JP,57-47137,B, JP,7-25572,B). However, an alkoxide is [that it is easy to hydrolyze a membrane formation rate late] difficult handling. Although a chelate compound is excellent in stability, such as hydrolysis, and its membrane formation rate is also quick, optical activity must hardly have been

discovered.

[0004] Like a heat spray method or a CVD method, this invention supplies a direct titanium compound to a hot base, for example, applies it to a sheet glass production line, and aims at offering the approach of forming a titanium-dioxide coat with high photocatalyst activity in large area sheet glass by low cost.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is a method of forming the titanium-dioxide coat using the titanium compound which has a carboxyl group in said fluid in the approach of contacting the fluid containing a titanium compound to a base, making decompose above the decomposition temperature of this titanium compound, and forming a titanium-dioxide coat in a base front face.

[0006] In the above, the fluid containing a titanium compound considers as the titanium compound of carboxyl group content by the substitution reaction of said Hara titanium compound and carboxylic acid including the original titanium compound which has radicals other than a carboxyl group, and mixture with a carboxylic acid.

[0007] Furthermore, it is desirable that the mole ratios of a carboxylic acid (RCOOH)/titanium compound are 1 / 99 - 90/10.

[0008]

[Embodiment of the Invention] When a carboxylic acid is added in this invention to titanium ARUKOKIDO, such as $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ supplied towards a base, etc. and the parts of an alkoxy group etc. were made to permute by the carboxyl group, the membrane formation nature which excelled the alkoxide which carried out point **, and the chelate compound in whether you are Haruka was shown, and it found out that a coat did so the effectiveness of excelling in optical activity. Although it can add to 1-4 mols to one mol of titanium alkoxides, the range of a carboxylic acid of 0.5-2.5 mols is desirable. In addition, a carboxylic acid is 1 and 2, It is more desirable to use trivalent or multiple-valued ***** and to use especially a fluorine-containing carboxylic acid.

[0009] In addition, when a carboxylic acid is added to the original titanium compound which does not contain a carboxyl group, it turns out that there is a reaction accompanied by generation of heat, and a part of non-carboxyl group-[at least] of a original titanium compound permuted by the carboxyl group.

[0010] an alkoxide (OC_3H_7) 4, for example, Ti , -- when independent and this be supply to a 400-600-degree C base although decomposition be begin below 200 degrees C, since base temperature be too high, although a reaction progress even to pulverized coal in a gaseous phase and optical activity be discover, the coat of thickness with as sufficient thickness as 30nm or less be obtain, and probably because catabolic rate be large, a grain-like defect will be conspicuous in **** and commodity value will be damage.

[0011] Although it pyrolyzes at the temperature which exceeds 200 degrees C you to be Haruka, thickness is thick and a coat also with good **** is obtained when the titanium compound containing chelate ligands, such as acetylacetonato represented with $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ 2 on the other hand, is supplied to a base, it is hard to generate an anatase crystal, the coat of a detailed amorphous grain with a scarce specific surface area generates, and it is hard to discover optical activity.

[0012] Although the drug solution is stable in the case of the titanium compound of carboxyl group content of this invention and it cannot generally crawl on decomposition temperature to it, it pyrolyzes by the consecutive reaction at 300-500 degrees C. On the occasion of membrane formation, a film formation rate is large, each crystal grain child also grows and makes homogeneity the titanium-dioxide crystal which constitutes the film, the specific surface area on the front face of a coat is large, and photocatalyst activity improves remarkably.

[0013] Although the reason of improving said optical activity is unknown, it ****s in the pyrolysis of a carboxyl group, an anatase mold titanium-dioxide crystal is mainly generated preferentially, and it is guessed like the above that it is one factor for each crystal grain child to grow up to be homogeneity, and to increase the specific surface area on the front face of a coat.

[0014] In this invention as a base Glass, the ceramics, cement, a tile, Various ceramic industry ingredients, such as pottery, ALC, and plaster board, and activated carbon, silica gel, A clay mineral, an inorganic pigment, catalyst support, a leech stone, diatomaceous earth, and kaolin various inorganic fine-particles ingredients, A glass bead, a glass lens, glass fiber metallurgy group ingredients, or those composite material are included. It can use for quartz glass, container glass, a glass bead, a glass lens, a glass fiber, etc. Silicic acid system glass, such as alkali lime silicic acid system glass, borosilicate system glass, and alumino lime silicic acid system glass, and the alkali lime silicic acid system glass that to sheet glass etc. used above all can adopt suitably especially. [many]

[0015] As a original titanium compound which has radicals other than a carboxyl group, halogenides, such as the alkoxide of a various organic ones and the well-known compound of an inorganic system, for example, titanium, beta keto ester complex salt, beta diketone complex salt, a chloride, a bromide, and fluoride, a nitrate, etc. are employable.

[0016] A original titanium compound can be used as a solution using various solvents, such as water, an alcoholic system solvent, and an aromatic series system solvent, according to the class, and can be applied to a heat spray method etc. Or a thickener can be added to membrane formation according the sol hydrolyzed like a sol gel process to dip coating, the flow coat method, the roll coat method, the bar coat method, or a spin coat method, and a pan, it can consider as the shape of a paste, and the heating-calcinating method can also be applied for it by [, such as print processes,] applying to a base front face with a spreading means suitably.

[0017] Or the fluid which can apply independently the CVD method which injects after heating and evaporating the titanium compound and transporting it near a base front face with carrier gas, such as nitrogen gas, or is made to evaporate ultrasonically the solution which has a titanium compound as it is, transports it near a base front face with carrier gas, and is injected, forms membranes with these various means, and contains the titanium compound in this invention includes the above-mentioned liquid, a paste, and atmosphere.

[0018] The carboxylic acids added to a original titanium compound may be monocarboxylic acid, dicarboxylic acid, tricarboxylic acid, and other multiple-valued carboxylic acids that have many carboxyl groups, and may be aliphatic series or aromatic carboxylic acid. Furthermore, they may be saturation carboxylic acids and may be unsaturated carboxylic acid. For example, it is mentioned, that by which the fluorine was added by them, for example, trifluoroacetic acid etc., such as formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, a lactic acid, 2-ethyl hexanoic acid, octylic acid, oleic acid, stearin acid, a benzoic acid, glutamic acid, an adipic acid, a malonic acid, a naphthenic acid, an acrylic acid, and oxalic acid, etc. the carboxylic acid whose number of carbonaceous is one to about ten when generally moderate pyrolysis nature and the photocatalyst activity of the coat after membrane formation are taken into consideration -- the carboxylic acid of 1-8 is more preferably desirable.

[0019] Even if good photocatalyst activity is difficult to get and it exceeds a mole ratio 90 with it being suitable for the mole ratio of a carboxylic acid/titanium compound to be referred to as 1 / 99 - 90/10, and the mole ratio of a carboxylic acid being less than [said] one, the further increase of photocatalyst activity cannot be desired.

[0020] In this invention, until it does not pinpoint the temperature field in the case of membrane formation and it results in 1200 degrees C from the low temperature around 100 degrees C,

however if the titanium-dioxide crystal with which a base constitutes the range from which heat deformation is not started, and a coat is the range of the temperature-time amount which mainly forms an anatase mold crystal (a case including a rutile mold crystal is also included), its ** is good. When especially a base is sheet glass, the temperature after shaping in sheet glass manufacture, for example, the titanium-dioxide coat firmly stuck to the glass base with the heat spray method or the CVD method before and after 650 degrees C from 450-degree-C order, can be formed. According to X-ray (CuK alpha rays) diffraction usual in the obtained coat, the peak of an anatase mold titanium dioxide is accepted near 2 theta:25.4 degree, and detailed anatase deposits in homogeneity in a coat. Although this invention is explained based on a concrete example below, this invention is not limited to an example.

[0021]

[Example] - Example 1-titanium tetraisopropoxide [Ti (OC₃H₇)₄] To 177.3g, added toluene (C₆H₅CH₃) 679.9g further, it was made to dissolve completely 142.8g (CF₃COOH) of trifluoroacetic acid in it, and the drug solution for sprays was prepared to it. It takes out, after heating the soda lime system glass substrate of 100mm angle for 10 minutes within a 630-degree C electric furnace, and it is pneumatic pressure with the air spray equipment of marketing of said drug solution. 3.5kg/cm², discharge quantity On condition that 200 ml/min, 20ml spray was carried out on said glass substrate. As a result, the titanium-dioxide coat with a uniform silver color was obtained.

[0022] The photocatalyst activity (decomposition degree of the organic substance) of this coat was examined on condition that the following. First, film attachment of the stearin acid was carried out on the coat by being immersed in the ethanol 3wt% solution of the stearin acid as a dirt component, and pulling up a substrate with the film by pull-up rate 8 mm/sec. Next, the optical exposure was carried out for 60 minutes by the black light (4 mW/cm²). The absorbance by C-H (2916cm⁻¹) of the stearin acid 1 hour before the above-mentioned optical exposure and after an optical exposure halt was measured with the Fourier transform infrared spectrophotometer. If disassembly of stearin acid progresses, said absorbance will fall. That is, by calculating the difference (**ABSx1000) of the absorbance by C-H 1 hour before said optical exposure and after an optical exposure halt (2916cm⁻¹) shows photocatalyst activity (decomposition degree of the organic substance). The result is shown in Table 1.

[0023] - Example 2-titanium tetraisopropoxide To 177.3g, they are stearin acid [CH₃(CH₂)₁₆COOH]178.4g and also toluene. Added 644.3g, it was made to dissolve completely, and the drug solution for sprays was prepared. It took out, after heating a glass substrate like an example 1, and the spray was performed for said drug solution on the same air spray equipment as an example 1, and regurgitation conditions. As a result, the titanium-dioxide coat with a uniform silver color was obtained. The photocatalyst activity of this coat was measured like the example 1. The result is shown in Table 1.

[0024] - Example 3-titanium tetraisopropoxide To 177.3g, it is toluene further 90.3g (C₇H₁₅COOH) of 2-ethyl hexanoic acids. Added 732.4g, it was made to dissolve completely, and the drug solution for sprays was prepared. It took out, after heating a glass substrate like an example 1, and the spray was performed for said drug solution on the same air spray equipment as an example 1, and regurgitation conditions. As a result, the titanium-dioxide coat with a uniform silver color was obtained. The photocatalyst activity of this coat was measured like the example 1. The result is shown in Table 1.

[0025] - To example 4-titanium tetraisopropoxide 177.3g, added toluene 785.2g further, it was made to dissolve completely 37.5g (CH₃COOH) of acetic acids in it, and the drug solution for sprays was prepared to it. It took out, after heating a glass substrate like an example 1, and the

spray was performed for said drug solution on the same air spray equipment as an example 1, and regurgitation conditions. As a result, the titanium-dioxide coat with a uniform silver color was obtained. The photocatalyst activity of this coat was measured like the example 1. The result is shown in Table 1.

[0026] - Example of comparison 1-titanium tetraisopropoxide In 177.3g, it is toluene to acetylacetone ($C_5H_8O_2$) 62.7g and a pan. Added 760.0g, it was made to dissolve completely, and the drug solution for sprays was prepared. It took out, after heating a glass substrate like an example 1, and the spray was performed for said drug solution on the same air spray equipment as an example 1, and regurgitation conditions. As a result, the titanium-dioxide coat with a uniform silver color was obtained. The photocatalyst activity of this coat was measured like the example 1. The result is shown in Table 1.

[0027] It turns out that it is increasing remarkably compared with it of the example 1 of a comparison, the degree, i.e., photocatalyst activity, of disassembly of the organic substance of examples 1-4, a passage clear from Table 1. Moreover, although not displayed, the part to which said activity increases, and the inclination to have longer durability have the durability of the photocatalyst activity after an excitation light exposure halt. When the carboxylic acid containing especially a fluorine is used as a raw material, it excels in durability.

[0028]

[Effect of the Invention] According to this invention, the effectiveness that a titanium-dioxide coat with high photocatalyst activity can be formed is done so with an easy technical means.